

Atf İçin: Saygılı, H., ve Saygılı, G.A. (2023). Nar Posasından Üretilen Manyetik Hidrokömür Kompozitin Sulu Çözeltilerden Pb(II) İyonlarını Uzaklaştırma Potansiyeli. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 213-224.

To Cite: Saygılı, H., & Saygılı, G.A. (2023). Potential of Magnetic Hydrochar Composite Produced from Pomegranate Residue to Remove Pb(II) Ions from Aqueous Solution. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 213-224.

Nar Posasından Üretilen Manyetik Hidrokömür Kompozitin Sulu Çözeltilerden Pb(II) İyonlarını Uzaklaştırma Potansiyeli

Hasan SAYĞILI^{1*}, Gülbahar AKKAYA SAYĞILI²

Öne Çıkanlar:

- Atık NP, MNPHK üretmek için öncül olarak kullanıldı.
- MNPHK, güçlü manyetizma ve adsorpsiyon özelliği sergiledi
- Adsorpsiyon, Langmuir izotermi ve YİD kinetiğini takip etti

Anahtar Kelimeler:

- Nar posası
- Hidrotermal karbonizasyon
- Manyetik hidrokömür
- Kurşun iyonları
- Adsorpsiyon

ÖZET:

Bu çalışmada, nar posası (NP) atıkları kullanılarak eş zamanlı hidrotermal karbonizasyon (HTK) ve manyetizasyon yöntemi ile yeni bir kompozit malzeme (MNPHK) geliştirilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının ve süresinin atomik karbon içeriği, enerji yoğunluğu ve üst ısıl değer gibi hidrokömürün fizikokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Optimum üretim koşulları belirlenerek bu koşullar altında NP'nin eş zamanlı HTK ve manyetizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullarda üretilen MNPHK XRF, XPS, SEM/EDX, FTIR ve VSM gibi çeşitli spektral yöntemlerle karakterize edilmiştir. Üretilen MNPHK'nın atık suların kirlilik giderme performansını belirlemek amacıyla kesikli sistemde kurşun (Pb(II)) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban malzeme olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon sürecini etkileyen pH, denge-temas süresi (kinetik) ve sıcaklık (izoterm) faktörleri incelenerek elde edilen deneysel veriler yaygın kullanılan kinetik (yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik model) ve izoterm (Langmuir ve Freundlich izoterm model) modellerde değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin, yalancı ikinci dereceden kinetik modelini (YİD) ($R^2: 0.9840$) takip ettiği ve deneysel verilerin Langmuir izoterm modeli ($R^2: 0.9992$) ile iyi bir uyum gösterdiği tespit edilmiştir. MNPHK'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{maks}) Langmuir izoterm modeline göre 98.45 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışmalar, Pb(II) iyonlarının MNPHK üzerine endotermik ve kendiliğinden adsorpsiyonunu göstermiştir. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen bulgularla MNPHK'nın atık suların Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında düşük maliyetli, etkili ve doğal bir malzeme olarak kullanılabilirliği ortaya konulmuştur.

Potential of Magnetic Hydrochar Composite Produced from Pomegranate Residue to Remove Pb(II) Ions from Aqueous Solution

Highlights:

- Waste NP was used as a precursor to produce MNPHK
- MNPHK exhibited strong magnetism and adsorption property
- Adsorption followed the Langmuir isotherm and PSO kinetics

Keywords:

- Pomegranate residue
- Hydrothermal carbonization
- Magnetic hydrochar
- Lead ions
- Adsorption

ABSTRACT:

In this study, a new composite material (MNPHK) was developed with simultaneous hydrothermal carbonization (HTC) and magnetization method using pomegranate pulp (PP) wastes. The effects of carbonization temperature and time on the physicochemical properties of hydrochar such as atomic carbon content, energy density and higher heating value, were investigated. By determining the optimum production conditions, simultaneous HTC and magnetization of the PP were performed under these conditions. MNPHK produced under optimum conditions has been characterized by various spectral methods such as XRF, XPS, SEM/EDX, FTIR and VSM. To determine the pollution removal performance of the produced MNPHK from wastewater, it was used as an adsorbent material in the removal of lead (Pb(II)) ions in the batch system. The experimental data obtained by examining the pH, contact time (kinetic) and temperature (isotherm) factors affecting the adsorption process were evaluated in widely used kinetic (pseudo-first and second-order kinetic model) and isotherm (Langmuir and Freundlich isotherm model) models. It was found that the adsorption kinetics followed the pseudo-second-order kinetic model (PSO) ($R^2: 0.9840$) and the experimental data showed good agreement with the Langmuir isotherm model ($R^2: 0.9992$). The maximum adsorption capacity (q_{max}) of MNPHK was calculated as 98.45 mg/g according to the Langmuir isotherm model. Thermodynamic studies have shown endothermic and spontaneous adsorption of Pb(II) ions on MNPHK. With the findings obtained as a result of the study, it has been revealed that MNPHK can be used as a low-cost, effective and natural material for the removal of Pb(II) ions from wastewater.

¹ Hasan SAYĞILI (Orcid ID: 0000-0003-4900-8268), Batman Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Batman, Türkiye

² Gülbahar AKKAYA SAYĞILI (Orcid ID: 0000-0001-9860-503X), Dicle Üniversitesi, Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, 21280, Diyarbakır, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hasan SAYĞILI, e-mail: hasan.saygili@batman.edu.tr

GİRİŞ

Biyokütle tüm dünyada bol miktarda bulunan ve geri dönüştürülebilir olup atık sularından kirlilikleri uzaklaştırmak için adsorbanların sürdürülebilir gelişiminde hayati bir rol oynamaktadır (Jain ve ark., 2016). Biyokütle, yapısındaki çeşitli fonksiyonel gruplar nedeniyle kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmaktadır. Fakat, düşük spesifik yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi ve renkli bileşenlerin suya ekstrakte olması doğrudan adsorpsiyon prosesinde uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Pholosi ve ark., 2019). Bu dezavantajların üstesinden, biyokütleye ön işlem uygulayarak ya da biyokömüre dönüştürerek fizikokimyasal özelliklerinin artırılmasıyla gelinebilir. Sıvılaştırma, gazlaştırma, yavaş ve hızlı piroliz, hidrotermal karbonizasyon ve flaş karbonizasyon gibi termokimyasal yöntemler, çeşitli biyokütle kalıntılarında biyokömür üretmek için kullanılmaktadır (Tan ve ark., 2016). Bununla birlikte, çoğu termokimyasal yöntem, azaltılmış nem içeriği, yüksek karbon yoğunluğu ve düşük kül içeriği gibi spesifik biyokütle hammaddesi koşullarını gerektirir. Bu yöntemler ayrıca yüksek üretim maliyetlerine, zararlı ve sürdürülemez kimyasalların oluşumuna neden olur (Román ve ark., 2018). Son on yılda, çevre dostu ve ucuz bir teknik olan hidrotermal karbonizasyon (HTK), çeşitli biyokütlerden hidrokömür üretme kabiliyeti nedeniyle bilim adamlarını cezbetmiştir. HTK, ıslak biyokütlenin ılıman sıcaklık genellikle 180-250 °C aralığında ve otojen basınç koşulları altında termal bozunmasını içeren ıslak bir piroliz yöntemidir. Bu koşullar altında, biyokütle bileşenlerini (selüloz, hemiselüloz ve lignin) hidrokömüre indirgeyen kapalı bir hidrotermal reaktörde kritik altı suyun olduğu varsayılır. Adsorpsiyondan sonra sulu çözeltiden hidrokömürün ayrılmasındaki zorluk, dış bir manyetik alan altında kolay ayrılabilen manyetik bir malzemeye dönüştürülerek aşılabilir (Wong ve ark., 2018). Kaliteli ve yüksek verimli manyetik hidrokömür çoğu zaman mikro emülsiyon, sprey piroliz, sono-kimyasal, sol-jel, darbeli lazer yerleştirme, mekanik alaşımlama, radyo frekansı plazması ve hidrotermal gibi hazırlama yöntemleriyle elde edilir (Ma ve ark., 2018). Karmaşık üretim aşamaları, yüksek enerji, güç yoğunluğu, sıcaklık ve ağır kimyasallar içermeyen hidrotermal yöntem, manyetik karbonlu malzemeler elde etmek için oldukça umut verici, ekonomik ve yeşil bir işlemdir (Saygılı, 2019). Biyokütlenin hem karbonizasyonu hem de manyetizasyonu hidrotermal teknikte tek basamakta gerçekleştirilebilir.

Meyve suyu endüstrisinde ekstraksiyon işleminden sonra kalan kabuk ve tohumların oluşturduğu ıslak bir biyokütle olan NP, HTK işlemi için oldukça uygun hammaddelerden biridir. Nar, yüksek miktarda vitamin ve mineral içermesinin yanı sıra zengin bir antioksidan içeriğine sahiptir, bu nedenle bu lezzetli meyve dünya çapında hem meyve/meyve suyu hem de kozmetik sektörlerinde hammadde olarak tüketilmektedir. Ayrıca nar meyvesi bitkisinden birçok değerli malzeme (boya, ilaç, yağ, mürekkep, tanen, hayvan yemi, pektin, sirke, alkaloidler, sitrik asit vb.) elde edilerek tıbbi ve endüstriyel işlemlerde kullanılmaktadır (El-Nemr ve ark., 1990). Böylece, bu bol miktarda oluşan biyolojik atığın sürdürülebilir ve uygun şekilde yeniden kullanımı daha etkin bir şekilde araştırılabilir.

Günümüzde küresel endüstriyel faaliyetlerin hızla artması sonucunda ağır metal kirliliği dünya çapında kaçınılmaz bir sorun haline gelmiştir. Kurşun, cıva, kadmiyum, krom, bakır ve arsenik türlerinden elde edilen zehirli ağır metaller ciddi sağlık tehdidi oluşturmaktadır (Perez-Martin ve ark., 2007). Kurşun toksik ağır metallerden biridir ve sucul ortamlarda önemli bir kirleticidir. Kurşun, otomobil pilleri, baskı işlemleri, pigmentler, yakıtlar, fotoğraf malzemeleri, kibrit ve patlayıcılar için endüstriyel bir hammadde olarak kullanılmaktadır (Vilar ve ark., 2005). Kurşuna maruz kalma kısırlığa, düşüklere ve ölü doğumlara neden olmaktadır. Ayrıca içme sularında düşük konsantrasyonlardaki kurşun varlığı anemi, ensefalopati, hepatik ve nefritik sendrom gibi hastalıklara neden olmaktadır (Bhattacharjee ve ark., 2003). Bu nedenle, insan ve su yaşamının sağlığını korumak ve çevreye kurşun

salınımını kontrol etmek için verimli bir atık su arıtma yöntemi gerekmektedir. Adsorpsiyon, uygulanabilme kolaylığı, düşük maliyeti, yüksek uzaklaştırma verimliliği, çevre dostu olması ve birçok adsorbanın kullanılabilmesi nedeniyle sulu ortamlardan ağır metallerin uzaklaştırılması için tercih edilen yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir (Wu ve ark., 2021).

Bu çalışmada, önceki çalışmamızda (Saygılı ve Saygılı, 2022) eşzamanlı bir karbonizasyon ve manyetizasyon yöntemi ile tek basamakta NP'den üretilen MNPHK'nın sulu çözeltiden kurşun (Pb(II)) iyonlarının uzaklaştırılması için değerlendirilmesinin araştırılması amaçlanmıştır. Yapılan literatür çalışmasına göre; MNPHK'nın Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorban malzeme olarak uygulandığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu amaçla elde edilen MNPHK'nın üretimi için en uygun koşullar HTK optimizasyonu ile belirlenmiş, yüzey ve yapısal özellikleri çeşitli spektroskopik analizler kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmış, pH, denge-temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin Pb(II) adsorpsiyon sürecine etkisi incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Biyokütle ve Kimyasallar

NP, meyve suyu fabrikasından temin edilmiş olup öncelikle çeşme suyu ile yıkanarak 80 °C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş NP, 500 µm'lik partikül boyutuna getirilerek öğütülmüştür. Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar (FeSO₄·7H₂O, Pb(NO₃)₂, NaOH ve HCl) Sigma-Aldrich şirketinden satın alınarak yüksek ve analitik (>%99) saflıkta kullanılmıştır. Tüm deneysel çalışmalar ultra saf su ile gerçekleştirilmiştir.

HTK sıcaklığı ve süresinin etkisi

HTK sıcaklığı (KT; 180-220 °C) ve HTK süresinin (Kt; 6-24 s) hazırlanan HK'ların fizikokimyasal özellikleri (element yüzdesi, yakıt, enerji ve verim değerleri) üzerindeki etkileri araştırılmıştır. NP'nin HTK'sı, 1.8 MPa'lık bir otojen basınçta (FYTRONIX, FY-HYD100, Türkiye) 100 mL hacimli bir Teflon kaplı otoklavda gerçekleştirilmiştir. HTK reaktörüne 50 mL ultra saf su ile 5 g NP ilave edilerek, NP/su oranı 1:10'da tutulmuştur. İlk olarak, KT'nin etkisi 180, 200 ve 220 °C sıcaklıklarda incelenmiş, ardından optimum KT'de 6, 12 ve 24 s zamanlarında Kt'nin etkisini tespit etmek için HTK işlem adımları tekrarlanmıştır. HK numuneleri süzülmüş, ultra saf su ile durulanmış ve 105°C'de 24 s kurutulmuştur. Optimal HK üretimi için üst ısıl değeri (ÜID), karbon içeriği ve enerji verimi (E_V) esas alınmıştır. Kütle verimi (K_V), kalorifik değer (K_D), ÜID (Dulong formülünden hesaplanmıştır), enerji yoğunluğu (E_Y) ve E_V sırasıyla aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

$$K_V (\%) = \frac{\text{Hidrokömür kütlesi}}{\text{Hammadenin kütlesi}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{ÜID} = ((0.338 \times C) + 1.428 \times (H - O/8) + (0.095 \times S)) \quad (2)$$

$$E_V = \frac{\text{Hidrokömür ÜID}}{\text{Hammadde ÜID}} \quad (3)$$

$$E_Y = K_V \times E_V \quad (4)$$

MNPHK kompozit sentezi

5 g NP, 100 mL Teflon reaktörde FeSO₄ çözeltisi (0.5 M, 50 mL) ile karıştırılmış ve reaktör optimum HTK koşullarına (KT: 220 °C ve Kt: 12 s) ayarlanmıştır. HTK sonrasında süspansiyon süzülmüş, ultra saf su ile yıkanmış ve 105 °C'de kurutulmuştur.

Karakterizasyon

Fourier Transform Kızılötesi spektrometresi (FTIR) analizi, MNPHK'nın fonksiyonel gruplarını niteliksel olarak belirlemek için Perkin-Elmer spektrum 100 spektrofotometresi ile yapılmıştır. MNPHK

kompozitindeki demir elementin içeriği, Delta TA Premium X-ışını floresan (XRF) cihazı (Olympus, Japonya) ile tespit edilmiştir. Kompozitin mikroskobik yüzey dokusu ve elementel haritalaması, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile donatılmış bir taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Supra 40 VP) kullanılarak belirlenmiştir. Kimyasal bileşim ve yüzey bağlama enerjileri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, Thermo ESCALAB 250, ABD) ile analiz edilmiştir. MNPHK'nın manyetik özelliği, manyetometre cihazı (VSM 7404, Lake Shore Cry-otronics, ABD) kullanılarak oda sıcaklığında ölçülmüştür.

Adsorpsiyon çalışmaları

MNPHK'nın Pb(II) adsorpsiyon potansiyelini araştırmak için sabit MNPHK miktarında (0.1 g) pH, kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. pH etkisi için, 20 °C sıcaklığında, Pb(II) çözeltisi (100 mg/L) 0.1 N HCl ve NaOH ile pH 2-6 olacak şekilde ayarlanmıştır. Kinetik deneyler, 20-60 °C sıcaklık ve 5-80 dakikalık zaman aralığında, optimum pH'da (pH:5) ve 100 mg/L Pb(II) çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. İzoterm çalışmaları, 12 s boyunca 20, 40 ve 60 °C 'de 50-400 mg/L başlangıç konsantrasyonlarına sahip bir dizi Pb(II) çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltideki Pb(II) konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrometresi (Perkin Elmer AA Analyst 400) ile ölçülmüştür. Denge verileri, Langmuir (Langmuir, 1918) ve Freundlich (Freundlich, 1906) izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Bu modellerin lineer denklemleri:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}, R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

Langmuir modelinde (Eşitlik (5)), q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) sembolize eder ve b , denge adsorpsiyon sabitidir (L /mg). Freundlich modelinde (Eşitlik (6)), K_F , adsorbantın adsorbata olan afinitesini (mg g / (L mg)^{1/n}) temsil eder, n , adsorpsiyon yoğunluğunu ve R_L , Langmuir izotermi için adsorpsiyonun denge durumu hakkında bilgi veren bir faktörü ifade eder. Her iki denklemde de C_e , dengedeki Pb(II) konsantrasyonudur (mg/L), q_e , MNPHK'nın birim kütlesi başına (mg/g) adsorbe edilen Pb(II) iyonu miktarıdır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

MNPHK'nın Spektroskopik Karakterizasyonu

XRF analizi

MNPHK'da Fe'nin elementel dağılımının yüzdesini belirlemek için XRF ölçümü yapılmıştır. MNPHK'nın elementel kompozisyon ve atomik oranlarının dağılımı Çizelge 1'de gösterilmektedir. Çizelge 1, analiz edilen kompozitin Fe atom yüzdesini (% Fe) göstermektedir ve tablodaki verilere göre, XRF analizi ile MNPHK'da yüksek demir içeriği (% 56.81) tespit edilmiştir. Bu bulgular, HTK işlemi sırasında Fe₃O₄ nanoparçacıklarının NP içindeki dağılımı ile açıklanabilir (Fatimah ve ark., 2021).

Çizelge 1. MNPHK Kompozitinin Fizikokimyasal ve Enerji Karakteristikleri

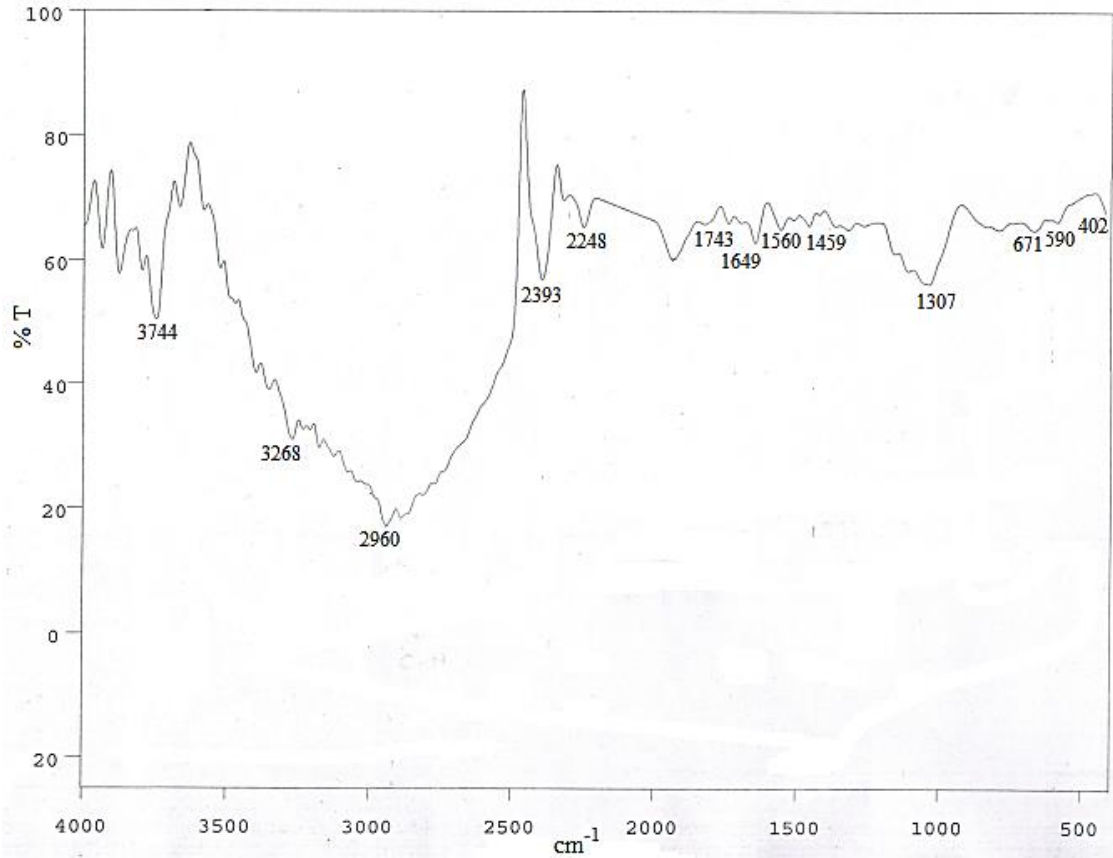
KT	Kt (°C)	Elementel kompozisyon (%)						H/C		O/C		UID (MJ/kg)	K _D (MJ/kg)	E _V (%)	E _Y (GJ/m)	K _V (%)
		C	H	N	S	O ¹	Fe ²									
180	12	56.78	6.99	1.11	0.0	35.12	56.81	5.71	0.20	55.03	1.81	2.88	43.00	63.00		

¹farkıyla; ²XRF

FTIR analizi

MNPHK'nın yüzey fonksiyonel grupları, Şekil 1'de FTIR spektrumu ile belirlenmiştir. 3744 cm⁻¹'deki pik, -NH gruplarının varlığını ve 3268 cm⁻¹'deki pik, bağlı -OH gruplarına karşılık gelmektedir.

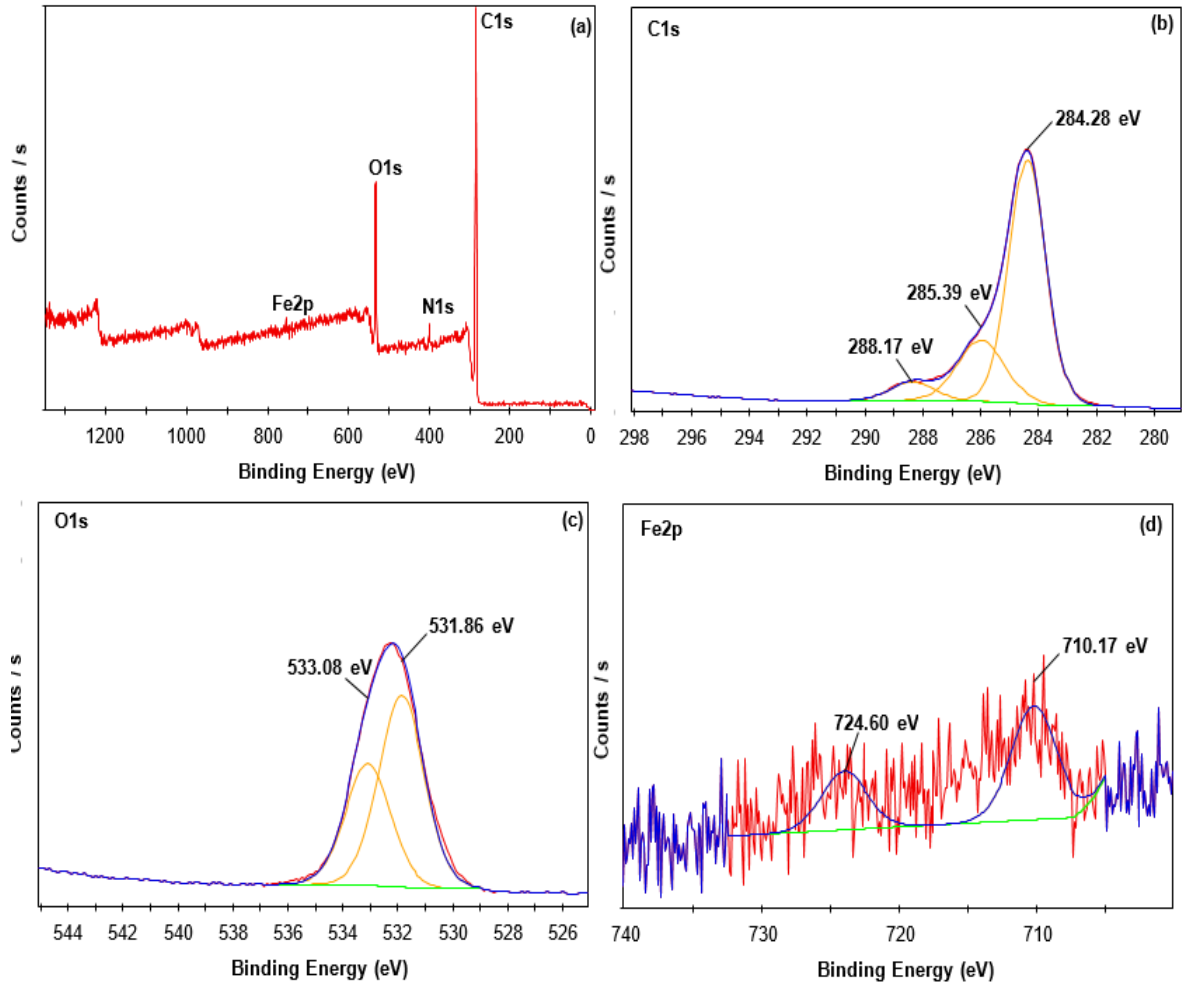
2960 cm^{-1} 'deki pik, C-H gerilmesini, 2393 ve 2248 cm^{-1} 'deki pikler $-\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarının varlığını göstermektedir. 1743 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik $-\text{C}=\text{O}$ grubuna aittir ve 1649, 1560 ve 1459 cm^{-1} 'deki pikler aromatik halkalarda bulunan C=O ve C=C gerilmesine karşılık gelmektedir. 1037 cm^{-1} 'deki pik, C-O-C eğilme titreşimlerinin varlığını kanıtlamaktadır. 671 cm^{-1} 'deki pik Fe-OH grubunu temsil eder ve 590 cm^{-1} Fe-O gruplarına karşılık gelmektedir.



Şekil 1. MNPHK'nın FTIR spektrumu

XPS analizi

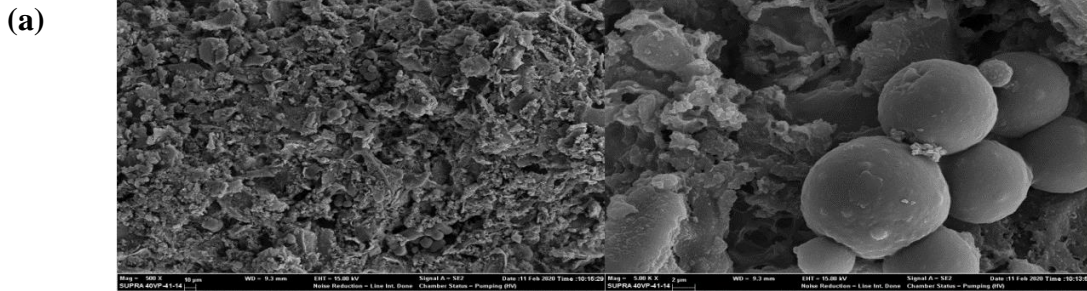
MNPHK'nın yüzey kimyasal kompozisyonu XPS ile aydınlatılmış olup spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. C1s spektrumu 284.28, 285.39 ve 288.17 eV'de olmak üzere üç tip pik içerdiği görülmektedir. 284.28 eV'deki pik, HTK süresince aromatisasyon reaksiyonlarından kaynaklanan $-\text{C}=\text{C}$, CH_x ve C-C gruplarına karşılık gelmektedir. 285.39 eV'deki pik, HTK'nın dehidrasyon reaksiyonlarından kaynaklanan hidroksil veya eter ($-\text{C}-\text{OR}$) grupları olduğu öngörülebilir. 288.17 eV'deki pik, HTK'nın esterifikasyon reaksiyonlarından meydana gelen asitlerin, esterlerin veya laktonların karboksilik gruplarının ($=\text{COOR}$) varlığını göstermektedir. O1s'in yüksek çözünürlüklü spektrumu, 531.86 ve 533.08 eV'de iki tip pik olarak yer almaktadır. $-\text{OH}$ gruplarına karşılık gelen 533.08 eV'deki ve Fe-O grubuna karşılık gelen 531.86 eV'deki pikler belirgin bir şekilde anlaşılmaktadır (Khan ve ark., 2020). Fe_{2p} spektrumu, 724.60 ve 710.17 eV'de manyetitin $\text{Fe}_{2p_{1/2}}$ ve $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ spin orbit piklerini destekleyen, hidrokömürün başarılı manyetizasyonuna işaret eden iki belirgin absorpsiyon bandını göstermektedir (Han ve ark., 2014).



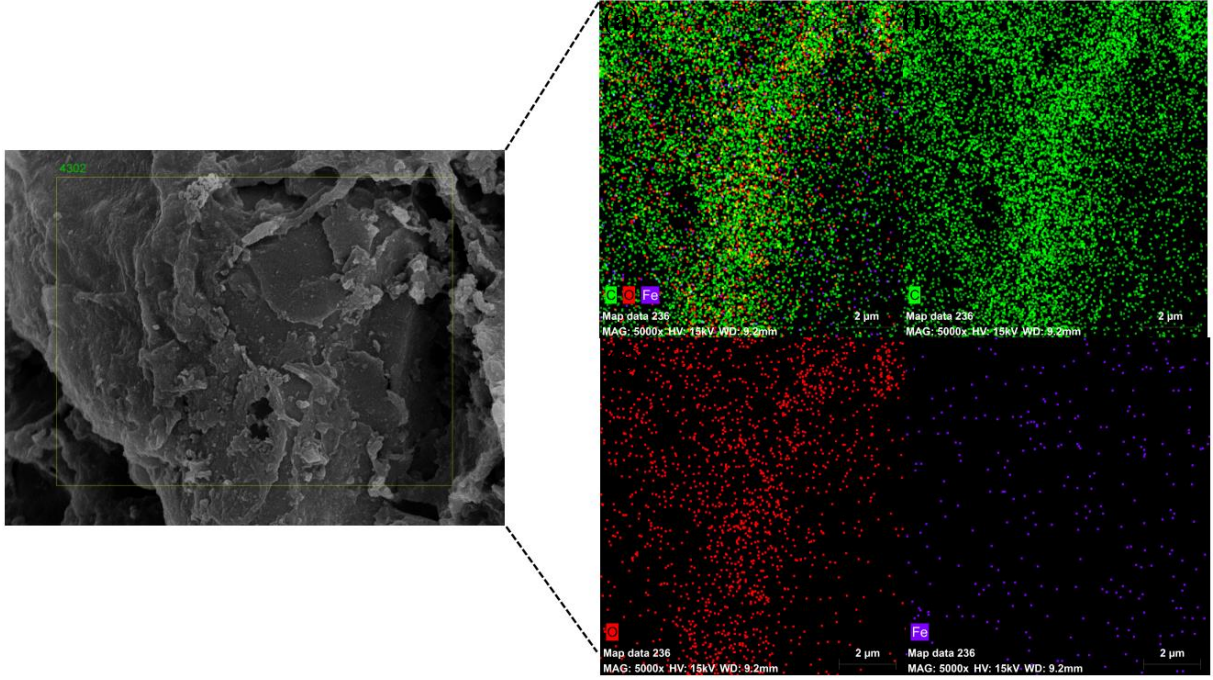
Şekil 2. MNPHK'nın XPS spektrumu

SEM/EDX analizi

Şekil 3(a-b), sırasıyla daha düşük ve daha yüksek magnifikasyonlarda MNPHK'nın SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 3(a)'dan görülebileceği üzere, oluşan küresel demir oksit nanoparçacıkları, NP'nin yüzey tabakası üzerinde düzgün bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca, daha yüksek magnifikasyonda (Şekil 3(b)), Fe nanoparçacıkları toplanmış görünmekte olup, bu da Fe nanoparçacıkları ile ham NP arasında tek basamakta HTK işleminin gerçekleştiğini desteklemektedir. Şekil 4(a-d), MNPHK'nın elementel dağılımını ve yüzey kompozisyonunda karbon (C), oksijen (O) ve demir (Fe) elementlerinden oluşan inorganik safsızlıkların varlığını göstermektedir. Ayrıca, EDX analizi, Fe nanoparçacıklarının NP yüzeyinin büyük bir bölümünde yayılmasını göstererek, MNPHK kompozitinin daha yüksek saflıkta oluşumunu doğrulamaktadır.



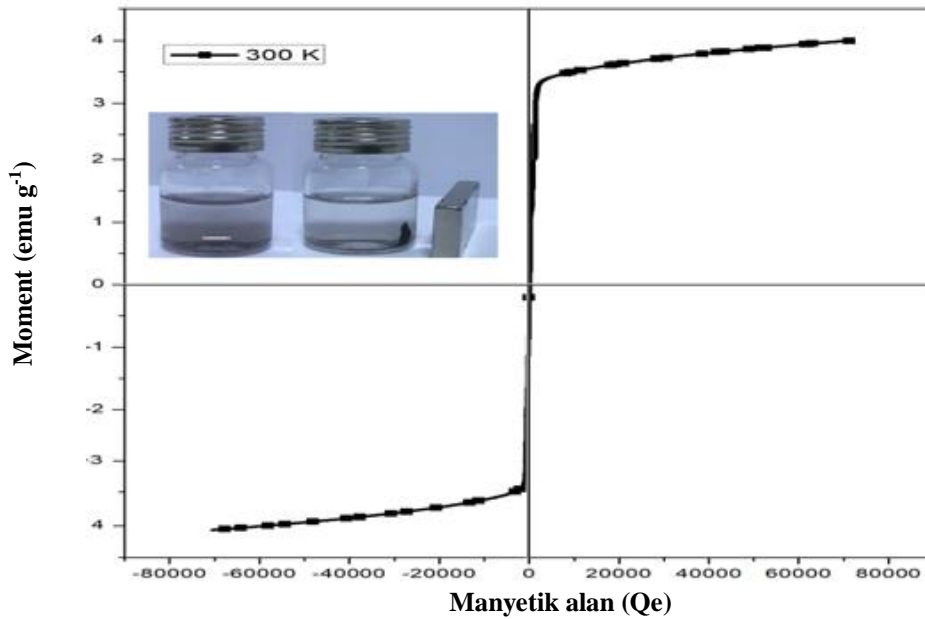
Şekil 3. MNPHK'nın düşük magnifikasyon (a) ve yüksek magnifikasyon (b) SEM görüntüleri



Şekil 4. MNPHK'nın EDX elementel dağılım haritaları; karbon-oksijen-demir (C-O-Fe) (a), karbon (C) (b), oksijen (O) (c) ve demir (Fe) (d)

VSM analizi

Şekil 5. MNPHK'nın VSM ölçümünü göstermekte olup kompozitinin manyetik yapısını doğrulayan bir histerezis döngüsünü temsil etmektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, MNPHK süperparamanyetik bir yapı sergilemektedir. Manyetizasyon eğrisi, 3.98 emu/g doygunluk manyetizasyon değerine ve 17 Oe'lik bir koersivite değerine sahiptir. Şekil 5 ayrıca bir harici mıknatısın MNPHK partiküllerini kolayca çekebileceğini ve dolayısıyla manyetik olarak ayrılabilir bir adsorban olarak etkin bir şekilde uygulanabileceğini göstermektedir.



Şekil 5. MNPHK'nın VSM'si (Ek: MNPHK'nın manyetik ayırma resmi)

Htk sıcaklığı ve süresinin hidrokömür özellikleri üzerine etkileri

NP'nin enerji özellikleri, elementel bileşimi ve üretilen hidrokömür numuneleri Tablo 2'de verilmektedir. KT ve Kt'nin artması karbon içeriğinde bir artışa neden olmuş olup bu artış HTK işlemi esnasında meydana gelen dekarboksilasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarına bağlı olduğuna işaret etmektedir. Bu arada KT ve Kt arttığında hidrokömürlerin ÜİD değerlerinde artış gözlenmektedir. Bu durum, hammaddedeki hemiselüloz ve selüloz bozunmalarından ve hidrokömürün karbon içeriğindeki artıştan kaynaklanabilir. Ayrıca, KT ve Kt'nin artmasıyla E_Y değerleri de artmıştır ve bu, ÜİD ve karbon içeriğindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Ancak, artan KT ile üç parametrenin (ÜİD, E_Y ve karbon içeriği) değerlerindeki yüzde artış, Kt'ninkinden daha yavaştır. Hidrokömürün enerji özelliklerindeki ve karbon içeriğindeki artışın, KT'den ziyade Kt'den güçlü bir şekilde etkilendiği açıktır. KT: 220 °C ve Kt: 12 ile NPHK (Numune kodu: HK2212) ile % 57.9 karbon içeriği, % 23.23 ÜİD değeri ve 1.22 E_Y ile daha iyi fizikokimyasal ve yakıt özellikleri elde edilmiştir. Bu nedenle, bu koşullara NP'den optimal hidrokömür sentez koşulları olarak karar verilmiştir.

Çizelge 2. NP ve hidrokömürlerin temel fizikokimyasal ve enerji özellikleri

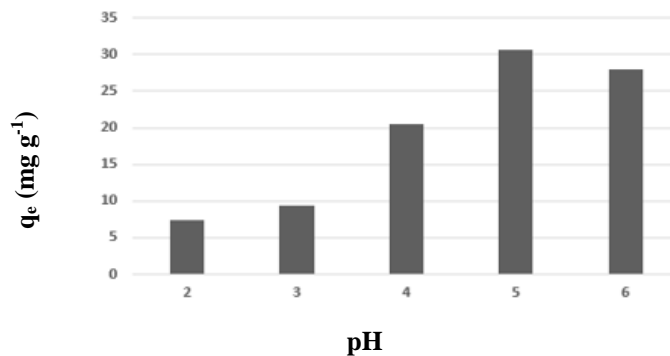
Numune kodu	KT (°C)	Kt (s)	Elementel kompozisyon (%)					H/C	O/C	ÜİD (MJ/kg)	E_Y (%)	E_Y (GJ/m)	K_V (%)
			C	H	N	S	O ¹						
Raw	-	-	50.83	6.63	2.67	1.32	38.55	1.57	0.57	19.12	-	-	-
HK186	180	6.0	52.98	6.50	1.32	0.54	38.66	1.47	0.55	20.34	75.22	1.06	70.71
HK206	200	6.0	53.70	6.09	1.85	1.44	36.92	1.36	0.52	20.40	68.23	1.07	63.95
HK226	220	6.0	56.14	6.06	1.54	0.45	35.85	1.30	0.48	21.27	68.79	1.11	61.84
HK2212	220	12.0	57.90	6.75	1.17	0.44	33.74	1.40	0.44	23.23	73.32	1.22	60.35
HK2224	220	24.0	58.13	6.76	1.27	0.43	33.41	1.40	0.43	23.38	72.55	1.22	59.33

¹farkıyla

Adsorpsiyon deneyleri

pH'in Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

MNPHK üzerine Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi, 2-6 arasındaki farklı başlangıç çözelti pH değerlerinde çalışılmış olup Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekil 6 incelendiğinde, pH 2'den 5'e gidildikçe adsorbe edilen Pb(II) miktarı 2.16 mg/g'dan 30.16 mg/g'a yükselmiştir ve en yüksek performans değeri 5'te elde edilmiş ve diğer deneylerde pH 5'de gerçekleştirilmiştir. Düşük pH'da adsorbe edilen Pb(II) iyonlarının azlığı, MNPHK kompoziti yüzeyindeki bağlanma yerleri için Pb(II) iyonları ile yarışan hidrojen (H^+) iyonlarının artan konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır (Şengil ve Özacar, 2009). pH 5'in üzerinde, metal iyonlarının sorpsiyonunda yavaş bir düşüş gözlenmiş olup bu durum metal çökmesi ile açıklanabilir.



Şekil 6. MNPHK'nın Pb(II) adsorpsiyonu üzerine pH etkisi (Baş. Pb(II) kons.: 100 mg/L , adsorban miktarı: 0.1 g, sıcaklık: 293 K, çözelti hacmi: 50 mL)

Kinetik modelleme

Kinetik veriler yalnızca birinci dereceden (YBD) (Lagergren, 1898) ve yalnızca ikinci dereceden (YİD) (Ho ve McKay, 1998) kinetik modelleri ile değerlendirildi. YBD kinetik denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ads,1}}{2,303} t \quad (7)$$

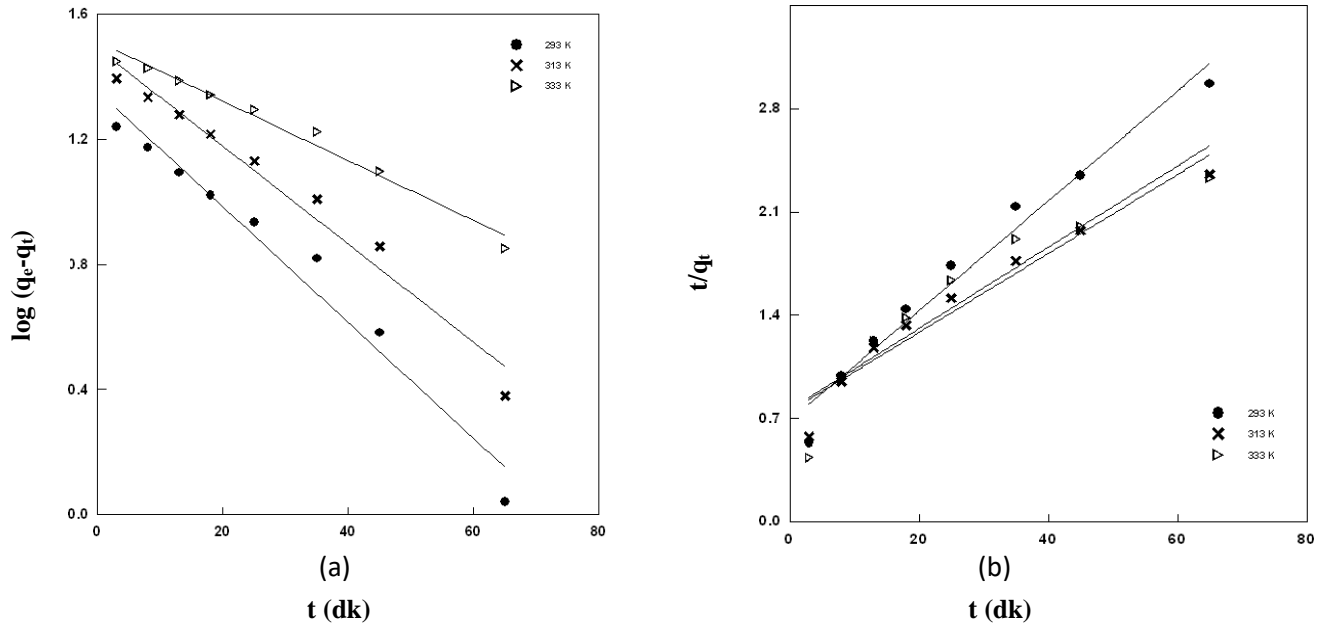
burada q_e (mg/g) dengede adsorbe edilen adsorbat miktarıdır, q_t (mg/g) t zamanında adsorbe edilen miktardır ve $k_{ads,1}$ (1/dk) YBD modelinin hız sabitidir. YBD kinetiği uygulandığında, $\log(q_e - q_t)$ ile t 'nin grafiği, $k_{ads,1}$ ve hesaplanan q_e 'nin sırasıyla grafiğin eğiminden ve kaymasından belirlenebileceği doğrusal bir ilişki sağlamaktadır (Şekil 7a).

YİD kinetik denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

burada $k_{ads,2}$ (g/mg.dk), YİD modelinin hız sabitidir. t/q_t 'ye karşı t grafiği, $k_{ads,2}$ ve hesaplanan q_e 'nin sırasıyla grafiğin kayma ve eğiminden belirlenebileceği doğrusal bir ilişki vermelidir (Şekil 7b).

YBD ve YİD modellerinden belirlenen kinetik sabitler korelasyon katsayıları ile Çizelge 3'te gösterilmektedir. Korelasyon katsayılarına dayalı olarak, Çizelge 3'ten görülebileceği gibi, Pb(II)'nin MNPHK üzerine adsorpsiyonu YİD kinetiğini izlemiştir.



Şekil 7. Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik; YBD grafiği (a) ve YİD grafiği (b) (Baş. Pb(II) kons.: 100 mg/L, adsorban miktarı: 0.1 g, pH: 5, çözelti hacmi: 50 mL)

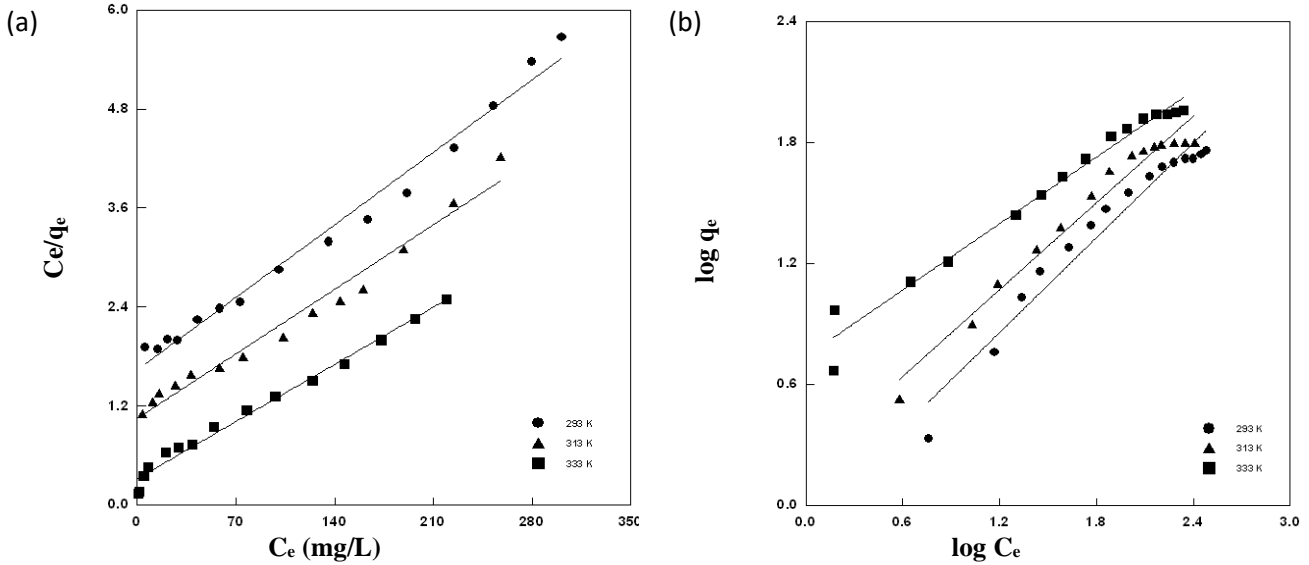
Çizelge 3. MNPHK'nın Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin kinetik parametreleri

T (°C)	YBD model				YİD model		
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_{ads,1}$ (1/dk)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_{ads,2} \cdot 10^3$ (g/mg.dk)	R^2
20	25	29.52	0.0219	0.9526	24.49	3.03	0.9754
40	34	38.42	0.0359	0.9311	35.12	8.75	0.9650
60	37	44.24	0.0426	0.9128	37.26	9.42	0.9840

İzoterm modelleme

İzoterm çalışmaları 20, 40 ve 60 °C'de gerçekleştirilmiş ve denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinde değerlendirilmiştir. Modelleme sonuçları Şekil 8 (a-b) ve Çizelge 4'te verilmiştir. Çizelgede verilen R^2 değerlerine göre Langmuir modeli deneysel verilere daha iyi uymaktadır. Langmuir modeline uyum, MNPHK yüzeyindeki aktif bölgelerin homojen dağılımı anlamına gelmektedir. Ayrıca,

Pb(II)'nin adsorpsiyonu, b değerleri <1 , $K_F >1$, $1/n <1$ nedeniyle Langmuir ve Freundlich modelleriyle uyumludur. Ek olarak, R_L değerlerinin 0 ile 1 aralığında hesaplanması çalışılan şartlarda adsorpsiyon işleminin uygunluğunu ifade etmektedir.



Şekil 8. Pb(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermi; Langmuir (a) ve Freundlich (b) modelleri (Adsorban miktarı: 0.1 g, pH: 5, çözelti hacmi: 50 mL)

Çizelge 4. MNPHK'nın Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin izoterm parametreleri

T (°C)	Langmuir modeli				Freundlich modeli		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R_L	R^2	K_F (mg g / (L mg) ^{1/n})	$1/n$	R^2
20	58.40	0.0157	0.1374	0.9983	2.37	0.60	0.9754
40	67.56	0.0265	0.0862	0.9941	2.98	0.65	0.9650
60	98.45	0.0328	0.0708	0.9992	3.01	0.75	0.9840

Adsorpsiyon termodinamiği

Sıcaklığın MNPHK'nın adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisini araştırmak için termodinamik çalışmalar yapılmıştır. MNPHK üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için Eşitlik 9 kullanılarak ΔG^0 (Gibbs enerjisi), Eşitlik 10 (Van't Hoff eşitliği) ve 11 kullanılarak ΔS^0 (entropi değişimi) ve ΔH^0 (entalpi değişimi) termodinamik parametreleri hesaplanarak Çizelge 5'te listelenmiştir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (9)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (11)$$

burada K_D ; denge sabiti, T; mutlak sıcaklık (K) ve R (8.314 J/mol K); evrensel gaz sabitidir. ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri Eşitlik 10 kullanılarak, $\ln K_D - 1/T$ grafiğinden elde edilen doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanmıştır.

$\log C_e$

Çizelge 5. MNPHK kompozitinin Pb(II) adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreleri

T (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)	R^2
20	-1.0018	13.42	48.16	0.9973
40	-1.7199			
60	-2.9600			

Çizelge 5'den görüldüğü üzere negatif ΔG^0 değerleri, Pb(II)'nin MNPHK tarafından kendiliğinden adsorpsiyonunu ortaya koymaktadır. ΔH^0 (13.42 kJ/mol)'ın pozitif değeri, Pb(II)'nin MNPHK tarafından adsorpsiyonunun endotermik bir süreç izlediğini göstermektedir. Pozitif ΔS^0 (48.16 J/mol K)

değeri adsorban/adsorbat arayüzünde adsorpsiyon boyunca rastgeleliğin olduğunu ve sıcaklıkla arttığını yansıtmaktadır.

SONUÇ

Tek basamak HTK kullanılarak NP atıklarından başarılı bir şekilde MNPHK kompoziti hazırlanmış ve sulu çözeltiden Pb (II)'nin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Hazırlanan HK numunesi en iyi yakıt (ÜİD: 23.23 MJ/kg), verim (% 60.35) ve enerji yoğunluğu (E_Y : 1.22 GJ/m) değerlerini 220 °C'de ve 12 s'lik deneysel koşullarda göstermiştir. Bu nedenle, MNPHK'nın üretimi, önceden belirlenmiş optimum koşullarda tek basamaklı bir sentez işlemi ile yerine getirilmiştir. MNPHK, asidik pH koşulları altında Pb(II)'nin uzaklaştırılmasında iyi bir adsorpsiyon performansı sergilemiştir. İzoterm çalışması, Langmuir modelinin deneysel verilere en iyi şekilde uyduğunu ve kinetik çalışma, Pb(II) iyonlarının MNPHK üzerine adsorpsiyonunun YİD modelini izlediğini göstermiştir. Termodinamik analiz, Pb(II) adsorpsiyon işleminin endotermik, kendiliğinden ve uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Bu çalışmanın sonuçları, yüksek adsorpsiyon kapasitesine (q_m : 98.45 mg/g) ve manyetik özelliklere sahip MNPHK'nın atık sudan Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması için etkili ve ucuz bir adsorban malzeme olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından "BTÜBAP-2018-MMF-3" kodlu proje ile desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Bhattacharjee S, Chakrabarty S, Maity S, Kar S, Thakur P, Bhattacharyya, G, 2003. Removal of Lead from Contaminated Water Bodies Using Sea Nodule as an Adsorbent. *Water Research*, 37 (16): 3954-3966.
- El-Nemr SE, Ismail IA, Ragab M, 1990. Chemical Composition of Juice and Seeds of Pomegranate Fruit. *Nahrung*, 7: 601-606.
- Fatimah I, Citradewi PW, Fadillah G, Sahroni I, Purwiandono G, Dong R, 2021. Enhanced Performance of Magnetic Montmorillonite Nanocomposite as Adsorbent for Cu(II) by Hydrothermal Synthesis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9: 104968.
- Freundlich HMF, 1906. Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57: 385-470.
- Han F, Ma L, Sun Q, Lei C, Lu A, 2014. Rationally Designed Carbon-coated Fe₃O₄ Coaxial Nanotubes with Hierarchical Porosity as High-rate Anodes for Lithium Ion Batteries. *Nano Research*, 7: 1706-1717.
- Ho YS, McKay G, 1998. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, 70: 115-124.
- Jain A, Balasubramanian R, Srinivasan MP, 2016. Hydrothermal Conversion of Biomass Waste to Activated Carbon with High Porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*, 283: 789-805.
- Khan M, Alqadami AA, Wabaidur SM, Siddiqui MR, Jeon B-H, Alshareef SA, Alothman ZA, 2020. Oil Industry Waste Based Non-magnetic and Magnetic Hydrochar to Sequester Potentially Toxic Post-transition Metal Ions from Water. *Journal of Hazardous Materials*, 400: 123247.

- Lagergren S, 1898. Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar 24: 1-39.
- Langmuir I, 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. Journal of the American Chemical Society, 40 (9): 1361-1403.
- Ma Q, Cui L, Zhou S, Li Y, Shi W, Ai S, 2018. Iron Nanoparticles in situ Encapsulated in Lignin-derived Hydrochar as an Effective Catalyst for Phenol Removal. Environmental Science and Pollution Research, 25: 20833-20840.
- Perez-Martin AB, Zapata VM, Ortuno JF, Aguilar M, Llorens JM, 2007. Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Adsorption onto Orange Waste. Journal of Hazardous Materials, 139: 122-131.
- Pholosi A, Naidoo EB, Ofomaja AE, 2019. Enhanced Arsenic (III) Adsorption from Aqueous Solution by Magnetic Pine Cone Biomass. Materials Chemistry and Physics, 222: 20-30.
- Román S, Libra J, Berge N, Sabio E, Ro K, Li L, Ledesma B, Álvarez A, Bae S, 2018. Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A review. Energies, 11: 216.
- Saygılı GA, Saygılı H, 2022. Fabrication of a magnetic hydrochar composite via an in situ one-pot hydrocarbonization strategy for efficient herbicide removal. Diamond and Related Materials, 128: 109302.
- Saygılı H, 2019. Hydrothermal Synthesis of Magnetic Nanocomposite from Biowaste Matrix by a Green and One-step Route: Characterization and Pollutant Removal Ability. Bioresource Technology, 278: 242-247.
- Şengil IA, Ozacar M, 2009. Competitive Biosorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ Ions from Aqueous Solutions onto Valonia Tannin Resin. Journal of Hazardous Materials, 1661 (2-3): 488-1494.
- Tan X, Liu Y, Gu Y, Xu Y, Zeng G, Hu X, Liu S, Wang X, Liu S, Li J, 2016. Biochar-based Nanocomposites for The Decontamination of Wastewater: A review. Bioresource Technology, 212: 318-333.
- Vilar VJP, Sebesta F, Botelho CMS, Boaventura RAR, 2005. Equilibrium and Kinetic Modeling of Pb²⁺ Biosorption by Granulated Agar Extraction Algal Waste. Process Biochemistry, 40 (10): 3276-3284.
- Wong S, Ngadi N, Inuwa IM, Hassan O, 2018. Recent Advances in Applications of Activated Carbon from Biowaste for Wastewater Treatment: A short review. Journal of Cleaner Production, 175: 361-375.
- Wu H, Gong L, Zhang X, He F, Li Z, 2021. Bifunctional Porous Polyethyleneimine-grafted Lignin Microspheres for Efficient Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid over a Wide pH Range and Controlled Release. Chemical Engineering Journal, 411: 128539.